

# CH<sub>2</sub>=PPh und CH<sub>2</sub>=AsPh als Liganden an Rhodium Kristall- und Molekülstruktur von C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>Rh(η<sup>2</sup>-CH<sub>2</sub>PPh)(CO) und C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>(CO)Rh(AsPh)<sub>3</sub>

Helmut Werner<sup>\*a</sup>, Wilfried Paul<sup>a</sup>, Justin Wolf<sup>a</sup>, Margarete Steinmetz<sup>a</sup>, Ralf Zolk<sup>a</sup>, Gerhard Müller<sup>b</sup>,  
Oliver Steigelmann<sup>b</sup> und Jürgen Riede<sup>b</sup>

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg<sup>a</sup>,  
Am Hubland, D-8700 Würzburg

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München<sup>b</sup>,  
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

Eingegangen am 19. Januar 1989

**Key Words:** Phospha- and arsaalkene rhodium complexes / Metalla heterocycle containing RhAs<sub>3</sub> / Rhodium complexes

C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>RhCH<sub>2</sub>I(CO)I (1) reagiert mit überschüssigem LiPPh oder LiAsHPh zu den Komplexen C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>Rh(η<sup>2</sup>-CH<sub>2</sub>EPh)(CO) (2: E = P; 3: E = As). Der C–P-Abstand des koordinierten Phosphaalkens in 2 ist mit 174.0(4) pm um ca. 10 pm kürzer als der einer C–P-Einfachbindung. Beim Stehenlassen in Lösung entsteht aus 3 teilweise der Heterocyclus C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>(CO)Rh(AsPh)<sub>3</sub> (4), von dem die Struktur bestimmt wurde. Die Bindungsabstände und -winkel in dem zentralen, nicht planaren RhAs<sub>3</sub>-Vierring sind denen in *cyclo*-(AsCF<sub>3</sub>)<sub>4</sub> sehr ähnlich.

**CH<sub>2</sub>=PPh and CH<sub>2</sub>=AsPh as Ligands Coordinated to Rhodium. Crystal and Molecular Structure of C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>Rh(η<sup>2</sup>-CH<sub>2</sub>PPh)(CO) and C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>(CO)Rh(AsPh)<sub>3</sub>**

C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>RhCH<sub>2</sub>I(CO)I (1) reacts with excess LiPPh or LiAsHPh to give the complexes C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>Rh(η<sup>2</sup>-CH<sub>2</sub>EPh)(CO) (2: E = P; 3: E = As). The C–P bond length of the coordinated phosphalkene in 2 is 174.0(4) pm and thus ca. 10 pm shorter than that of a C–P single bond. On standing in solution, the new heterocycle C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>(CO)Rh(AsPh)<sub>3</sub> (4) is formed from 3. The X-ray analysis of 4 shows that the bonding distances and angles in the central non-planar RhAs<sub>3</sub> four-membered ring are very similar to those in *cyclo*-(AsCF<sub>3</sub>)<sub>4</sub>.

In den letzten Jahren haben wir gezeigt, daß die in freier Form äußerst instabilen, für E = Te noch gar nicht existenten Moleküle CH<sub>2</sub>=E und CH<sub>3</sub>CH=E (E = S, Se, Te) in der Koordinationssphäre des Cobalts und des Rhodiums erzeugt und zumindest in dieser „maskierten“ Form untersucht werden können<sup>1–3</sup>). Die in den meisten Fällen sehr stabilen und gut handhabbaren Komplexe der allgemeinen Zusammensetzung C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>M(η<sup>2</sup>-CH<sub>2</sub>E)(PR<sub>3</sub>) (M = Co, Rh) und C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>Rh(η<sup>2</sup>-CH<sub>2</sub>E)(L) [L = CO, P(OMe)<sub>3</sub>] sind aus den Carbenoid-Metallverbindungen C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>MCH<sub>2</sub>X(PR<sub>3</sub>)X bzw. C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>RhCH<sub>2</sub>X(L)X (X = Halogen) und NaEH erhältlich, wobei der Primärschritt vermutlich in einer Substitution des C-gebundenen Halogenids durch EH<sup>–</sup> besteht.

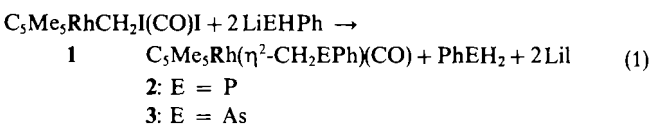
Ähnlich wie CH<sub>2</sub>=S, CH<sub>2</sub>=Se und CH<sub>2</sub>=Te sind auch Methylenphosphane und Methylenarsane, CH<sub>2</sub>=PR und CH<sub>2</sub>=AsR, sehr labil und konnten in freier Form bisher noch nicht gefaßt werden. Kroto, Nixon und Mitarbeitern gelang es bereits vor einigen Jahren, CH<sub>2</sub>=PH<sup>4</sup>) und CF<sub>2</sub>=PH<sup>5</sup>) spektroskopisch zu charakterisieren, und in jüngster Zeit wurde von Bock und Bankmann auch über die Identifizierung von CH<sub>2</sub>=PCH<sub>3</sub> anhand der Photoelektronen- und Massen-Spektren berichtet<sup>6</sup>). Für die Isolierung stabiler Moleküle der Zusammensetzung CR<sub>2</sub>=ER' (E = P, As) dürfte eine möglichst gute Abschirmung der polaren C=E-Doppelbindung durch raumerfüllende Substituenten sehr wichtig sein, was zum Beispiel an dem markanten Unterschied in der kinetischen Stabilität von CH<sub>2</sub>=P(2,4,6-*t*Bu<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)<sup>7</sup>

und C(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>=P(2,4,6-*t*Bu<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)<sup>8</sup>) oder von CPh<sub>2</sub>=AsPh und CPh<sub>2</sub>=As(2,4,6-Me<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)<sup>9</sup>) zum Ausdruck kommt.

Wir zeigen in der vorliegenden Arbeit, daß nach dem gleichen Synthesekonzept, nach welchem die Verbindungen C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>Rh(η<sup>2</sup>-CH<sub>2</sub>E)(CO) (E = S, Se, Te) zugänglich sind, auch entsprechende Komplexe mit den bisher noch unbekannt Molekülen CH<sub>2</sub>=PPh und CH<sub>2</sub>=AsPh erhalten werden können und daß diese Moleküle ähnlich wie Alkene (und nicht wie Phosphane oder Arsane) am Rhodium koordiniert sind. Über einige dieser Ergebnisse liegt bereits eine Kurzzmitteilung vor<sup>10</sup>.

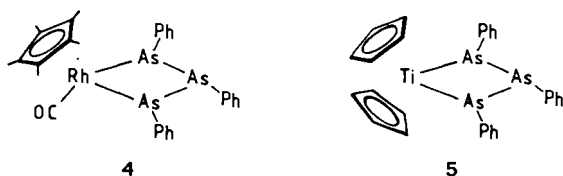
**Darstellung der Verbindungen C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>Rh(η<sup>2</sup>-CH<sub>2</sub>EPh)(CO) (2, 3) und Umwandlung von 3 in C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>(CO)Rh(AsPh)<sub>3</sub> (4)**

Der Carbenoid-Komplex 1 reagiert unter ähnlichen Bedingungen, wie sie für die Darstellung von C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>Rh(η<sup>2</sup>-CH<sub>2</sub>E)(CO) (E = S, Se, Te) gewählt wurden<sup>2b,c</sup>), auch mit überschüssigem LiPPh und LiAsHPh in Ether bzw. THF zu den Titelverbindungen 2 und 3. Die nach säulenchromatographischer Reinigung erhaltenen Produkte sind luftempfindlich und in den üblichen organischen Solvenzien, auch in gesättigten Kohlenwasserstoffen, gut löslich.



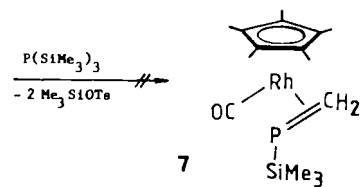
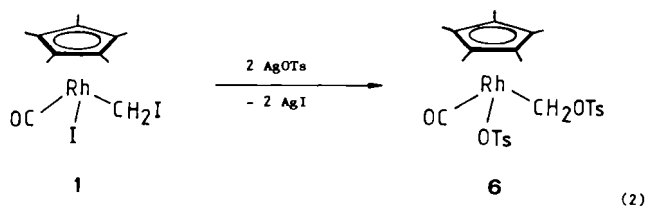
Der in Gl. (1) angegebene Strukturvorschlag für die Phospha- und Arsaalken-Komplexe wird nicht nur durch die Röntgenstrukturanalyse von **2**, sondern auch durch die spektroskopischen Daten belegt. In den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **2** und **3** (genaue Angaben siehe Exp. Teil) beobachtet man für die  $\text{CH}_2$ -Protonen der Liganden  $\text{CH}_2=\text{EPh}$  zwei deutlich getrennte Signale, was mit dem Vorliegen eines chiralen Moleküls und damit einer  $\eta^2$ -Koordination übereinstimmt. In den meisten der bisher vor allem von Bickelhaupt<sup>11)</sup> und Nixon<sup>12)</sup> dargestellten Metallkomplexe der allgemeinen Zusammensetzung  $\text{M}(\text{PR}=\text{CR}'_2)_n$  ist der Methylphosphan-Ligand nur über den Phosphor an das Metall gebunden. Lediglich in den elektronenreichen Nickel(0)- und Platin(0)-Komplexen,  $\text{Ni}[(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{P}=\text{CPh}_2](\text{dipy})^{13)}$ ,  $\text{Ni}[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{HCP}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2](\text{PMe}_3)_2^8)$  und  $\text{Pt}[(2,4,6\text{-Me}_3\text{-C}_6\text{H}_2)\text{P}=\text{CPh}_2][(\text{Ph}_2\text{PCH}_2)_3\text{CMe}]^{14)}$  liegt eine Koordination über P und C vor.

Bei Versuchen, Einkristalle von **3** zu erhalten, bildeten sich aus Pentan neben einem gelben mikrokristallinen Pulver (das laut Massenspektrum **3** ist) auch einige orangefarbene Quader, die ein Folgeprodukt des Arsaalken-Komplexes sind. Wie das Massenspektrum und die Röntgenstrukturanalyse zeigen, handelt es sich hierbei um einen  $\text{RhAs}_3$ -Heterocyclus **4**, der möglicherweise über ein beim Zerfall von **3** gebildetes Cycloarsan ( $\text{AsPh}_n$ ) entsteht. Rheingold et al. haben kürzlich die mit **4** vergleichbare Verbindung ( $\text{C}_5\text{H}_5$ )<sub>2</sub>-Ti( $\text{AsPh}$ )<sub>3</sub> (**5**), die ebenfalls einen  $\text{MAS}_3$ -Vierring enthält, durch Reduktion von ( $\text{C}_5\text{H}_5$ )<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub> mit Magnesium in Gegenwart von *cyclo*-( $\text{AsPh}$ )<sub>6</sub> synthetisiert und davon auch die Struktur bestimmt<sup>15)</sup>. Ein sehr ähnlicher Metallacyclus, ( $\text{C}_5\text{H}_5$ )<sub>2</sub>Ti( $\text{AsEt}$ )<sub>3</sub>, wurde von Köpf und Gorges schon 1981 beschrieben<sup>16)</sup>.



von  $\text{Me}_3\text{SiCl}$ , doch gelang es auch in diesem Fall nicht, ein Produkt mit einer  $\text{M}-\text{P}$ -Bindung zu isolieren<sup>18)</sup>.

In der Annahme, daß die Bildung einer  $\text{Si}-\text{O}$ -vermutlich noch bereitwilliger als die einer  $\text{Si}-\text{I}$ -Bindung erfolgt, wurde aus **1** auch die Tosylato-Verbindung **6** hergestellt und mit  $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$  umgesetzt. **6** läßt sich nicht aus  $\text{C}_5\text{Me}_5\text{Rh}(\text{CO})_2$  und  $\text{CH}_2(\text{OTs})_2$  erhalten, entsteht jedoch in guter Ausbeute aus **1** und Silbertosylat in Aceton [Gl. (2)]. Der Komplex ist schwierig zur Kristallisation zu bringen, obwohl er sich in wenig polaren organischen Solvenzien nur schlecht löst. Er reagiert bei  $0^\circ\text{C}$  in Ether langsam, bei Raumtemperatur ziemlich rasch mit  $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$ , ohne daß dabei allerdings das Produkt  $\text{C}_5\text{Me}_5\text{Rh}(\eta^2\text{-CH}_2\text{PSiMe}_3)(\text{CO})$  (**7**) gebildet wird. Möglicherweise ist auch in **7** die  $\text{P}-\text{SiMe}_3$ -Bindung sehr labil, so daß der gesuchte  $\text{SiMe}_3$ -substituierte Phosphaalken-Komplex nur Zwischenstufe in dem Reaktionsgeschehen ist.

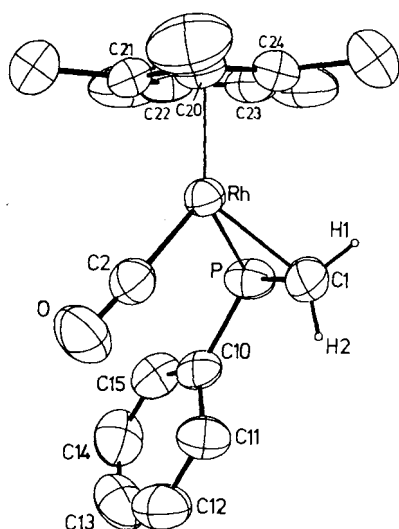


#### Molekülstrukturen von **2** und **4**

Die Resultate der Röntgenstrukturanalysen der Verbindungen **2** und **4** sind in Tab. 1–4 zusammengestellt. Der Phosphaalken-Komplex **2** (siehe Abb. 1) ist ähnlich aufgebaut wie die Verbindung  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\eta^2\text{-CH}_2\text{CHSe})(\text{PiPr}_3)$ , die bei der katalytischen Hydrierung von  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\eta^2\text{-C}_2\text{Se-CH}_2=\text{C}=\text{Se})(\text{PiPr}_3)$  entsteht<sup>2c)</sup>. Der Abstand  $\text{P}-\text{C}$  in **2** ist mit  $174.0(4)$  pm wesentlich kürzer als der einer Phosphor-Kohlenstoff-Einfachbindung ( $183\text{--}184$  pm)<sup>19)</sup> und entspricht dem, der in dem Phosphaalken-Nickelkomplex  $\text{Ni}[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{HCP}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2](\text{PMe}_3)_2 \cdot [\text{P}-\text{C} = 177.3(8)$  pm]<sup>8)</sup> sowie in dem Phosphaalken-Cluster  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{10}(\mu_3\eta^2\text{-CH}_2=\text{PC}_6\text{H}_4\text{OMe-}p)$  [ $\text{P}-\text{C} = 176(1)$  pm]<sup>20)</sup> gefunden wird. In freien Phosphaalkenen liegt der  $\text{P}-\text{C}$ -Abstand zwischen  $168$  und  $172$  pm<sup>8,21)</sup>, so daß es vernünftig erscheint, die Bindung zwischen dem Metall und dem Ligand  $\text{CH}_2=\text{PPh}$  in **2** durch die Resonanzformeln I und II zu beschreiben. Es ist interessant, daß die  $\text{P}-\text{C}$ -Bindungslänge in den Molybdänverbindungen  $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Mo}(\eta^2\text{-CH}_2\text{PPh}_2)$  [ $\text{P}-\text{C} = 174.3(4)$  pm] und  $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Mo}[\eta^2\text{-(Me}_3\text{Si)}_2\text{CP-Me}_2]$  [ $\text{P}-\text{C} = 174.0(7)$  pm] nahezu mit derjenigen in **2** übereinstimmt<sup>22)</sup>, obwohl in diesen Fällen ein dreibindiges Phosphoratom vorliegt.

Unsere Bemühungen, außer  $\text{CH}_2=\text{PPh}$  und  $\text{CH}_2=\text{AsPh}$  auch die entsprechenden *P*- und *As*-Trimethylsilyl-Derivate  $\text{CH}_2=\text{ESiMe}_3$  am Metall zu erzeugen und komplexchemisch zu fixieren, hatten keinen Erfolg. Die Verbindung **1** und das Analogon  $\text{C}_5\text{Me}_5\text{RhCH}_2\text{I}(\text{PMe}_3)\text{I}$  reagieren in Benzol bei  $25^\circ\text{C}$  nur langsam mit  $\text{LiP}(\text{SiMe}_3)_2$ ; nach ca. 12 Stunden konnten neben den Ausgangssubstanzen nur Zersetzungsprodukte beobachtet werden. Bei höherer Temperatur trat vollständige Zersetzung ein.

Die Umsetzungen von **1** und  $\text{C}_5\text{Me}_5\text{RhCH}_2\text{I}(\text{PMe}_3)\text{I}$  mit  $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$  bei  $25^\circ\text{C}$  und mit  $\text{As}(\text{SiMe}_3)_3$  bei  $0^\circ\text{C}$  lieferten Produktgemische, die weder durch fraktionierende Kristallisation noch chromatographisch getrennt werden konnten. Es findet hierbei die Spaltung einer  $\text{P}-\text{SiMe}_3$ - bzw.  $\text{As}-\text{SiMe}_3$ -Bindung statt, wie das in den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Reaktionsgemische nachweisbare  $\text{Me}_3\text{SiI}$  belegt. Nach Schäfer<sup>17)</sup> reagiert der Cyclopentadienylnickel-Komplex  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni}(\text{PPh}_3)\text{Cl}$  mit  $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$  ebenfalls unter Freisetzung



Tab. 1. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°] in 2

Rh - C1	213.9(4)	P - Rh - C1	45.1(1)
Rh - C2	185.4(4)	P - Rh - C2	95.6(1)
Rh - P	236.8(1)	C1 - Rh - C2	93.8(2)
Rh - C20	226.2(3)	Rh - P - C1	60.5(1)
Rh - C21	221.9(3)	Rh - P - C10	110.2(1)
Rh - C22	226.0(3)	C1 - P - C10	105.6(2)
Rh - C23	222.4(4)	Rh - C2 - O	177.5(3)
Rh - C24	228.1(4)	Rh - C1 - P	74.4(1)
P - C1	174.0(4)		
P - C10	182.8(4)		
C2 - O	113.3(4)		

Tab. 2. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°] in 4 (M repräsentiert den Schwerpunkt des C<sub>3</sub>Me<sub>5</sub>-Rings)

Rh-As1	249.0(1)	As2-As3	243.3(1)
Rh-As3	247.0(1)	As1-C12	197.6(10)
Rh-C1	225.0(10)	As2-C18	196.0(10)
Rh-C2	228.2(10)	As3-C24	197.6(9)
Rh-C3	223.6(11)	C11-O	114.9(13)
Rh-C4	227.4(11)	C-C <sub>CP</sub> *	143.3
Rh-C5	227.3(12)	C-CH <sub>3</sub> *	149.3
Rh-M	190.7	C-C <sub>Ph1</sub> *	138.5
Rh-C11	184.9(10)	C-C <sub>Ph2</sub> *	138.5
As1-As2	245.0(2)	C-C <sub>Ph3</sub> *	138.4

As1-Rh-As3	81.4(1)	As3-As1-C12	99.6(3)
As1-Rh-C11	89.1(3)	As1-As2-As3	83.0(1)
As3-Rh-C11	91.2(3)	As1-As2-C18	98.2(3)
M-Rh-As1	123.2	As3-As2-C18	101.5(3)
M-Rh-As3	121.1	Rh-As3-As2	95.7(1)
M-Rh-C11	135.3	Rh-As3-C24	105.7(3)
Rh-As1-As2	94.7(1)	As2-As3-C24	97.6(3)
Rh-As1-C12	104.9(3)	Rh-C11-O	178.2(9)

\*Mittlerer C-C-Abstand im C<sub>3</sub>Me<sub>5</sub>- und in den C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Ringen an As1 (Ph1) bis As3 (Ph3).

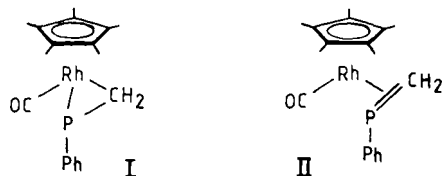
Interplanarwinkel

C1 - C5	:	As2-Rh-C11-O	89.0
C1 - C5	:	As1-Rh-As3	135.9
C1 - C5	:	As1-As2-As3	112.8
As1-Rh-As3	:	As1-As2-As3	156.9
Rh-As1-As2	:	Rh-As3-As2	154.1
As1-Rh-As3	:	Rh-As1-As2	162.9
As1-Rh-As3	:	Rh-As3-As2	162.8
Rh-As1-As2	:	As1-As2-As3	162.7
Rh-As3-As2	:	As1-As2-As3	162.5
M-Rh-C11-O	:	As2-Rh-C11-O	1.6

Abstände von Atomen zur Ebene durch M, Rh, As2

As1	164.7(1)	As3	-158.5(1)
C12	258.4(9)	C24	-266.2(8)
C11	-3.1(9)	O	-8.6(7)
C1	-66.1(9)	C5	78.6(10)
C2	-119.3(9)	C4	113.9(10)
C3	-7.1(9)		

Abb. 1. Molekülstruktur von 2 (die Wasserstoffatome wurden, mit Ausnahme von H1 und H2, der besseren Übersichtlichkeit halber weggelassen)



Die Bindungsabstände des Rhodiums zu den Kohlenstoffatomen des Fünfrings sind denen in 4 sehr ähnlich. Bemerkenswerterweise gilt diese Ähnlichkeit auch für den Rh-CO-Abstand in beiden Molekülen trotz der unterschiedlichen Oxidationsstufe des Metalls. Erstaunlich ist auch, daß sich der Abstand Rh-C1 in 2 nur wenig von den Rh-C-Abständen in den Komplexen [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>RhCH<sub>2</sub>NC<sub>5</sub>H<sub>5</sub>(PMe<sub>3</sub>)I]<sup>+23)</sup> und [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>(I)RhCH<sub>2</sub>PMe<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PMe<sub>2</sub>]<sup>+24)</sup> unterscheidet, was die Frage nach dem Hybridisierungsgrad an dem Kohlenstoffatom C1 zumindest offen läßt.

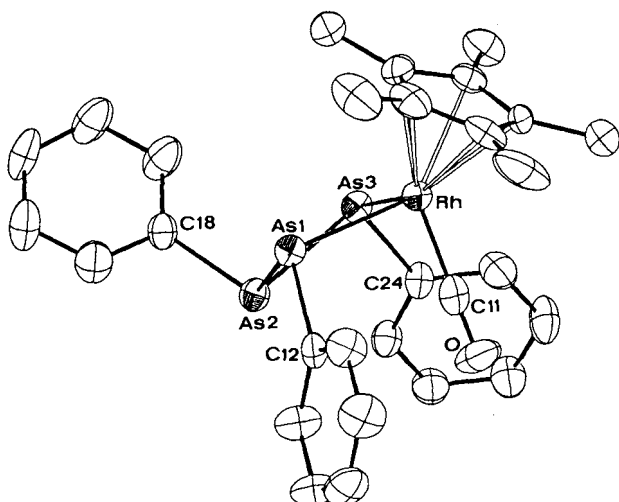


Abb. 2. Molekülstruktur von 4 (die Wasserstoffatome wurden der besseren Übersichtlichkeit halber weggelassen)

Die Molekülstruktur von 4 ist in Abb. 2 angegeben. Der zentrale Baustein des Moleküls leitet sich von einem cyclo-

(AsR)<sub>4</sub>-System ab, in dem eine AsR-Einheit durch das isobolare Fragment C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>(CO)Rh ersetzt ist<sup>25</sup>. Aus diesem Grund überrascht es nicht, daß die Strukturparameter des RhAs<sub>3</sub>-Vierrings denen in *cyclo*-(AsCF<sub>3</sub>)<sub>4</sub> sehr ähnlich sind<sup>26</sup>. Die As-As-Bindungslängen in dieser Verbindung betragen (im Mittel) 245.4 pm [4: 245.0(2) und 243.3(1) pm] und die As-As-As-Winkel (im Mittel) 83.6° [4: 83.0(1)°]. Die Rh-As-Abstände in **4** [249.0(1) und 247.0(1) pm] und der As-Rh-As-Winkel [81.4(1)°] weichen nur wenig von diesen Werten ab, was wahrscheinlich damit zusammenhängt, daß nur ein geringer Unterschied in den Kovalenzradien von Rhodium und Arsen besteht<sup>27</sup>. Die As-C-Bindungslängen entsprechen mit 197.1 pm (Mittelwert) ungefähr denen in *cyclo*-(AsPh)<sub>6</sub> (Mittelwert 196.6 pm)<sup>28</sup>.

Im Gegensatz zu dem TiAs<sub>3</sub>-Rhombus in **5** ist der RhAs<sub>3</sub>-Vierring in **4** gewellt; der Diederwinkel zwischen den Ebenen [As1, Rh, As3] und [As1, As2, As3] beträgt 23.1°. Der C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>-Ring ist ebenso wie die Phenylringe nahezu planar, allerdings liegen die Methylgruppen zwischen 2(1) und 14(1) pm über der von den Atomen C1 bis C5 gebildeten Ringebene. Ähnlich wie in dem Komplex C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>Rh(CO)<sub>2</sub><sup>29</sup> nimmt dabei diejenige CH<sub>3</sub>-Gruppe den geringsten Abstand zur C<sub>5</sub>-Ebene ein, die an dem Ringkohlenstoffatom mit dem kürzesten Abstand zu Rhodium (C3) gebunden ist. Die einzelnen Rh-C(C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)-Bindungslängen differieren um maximal 4.6 pm und weisen auf den unterschiedlichen *trans*-Einfluß des Carbonyl- und (AsPh)<sub>3</sub>-Liganden hin. Der Abstand von Rh zu C3 (*trans* zu CO) ist mit 223.6(11) pm um 4.2 pm, der von Rh zu C1 und C5 (*trans* zu As1 und As3) mit 226.2 (Mittelwert) um 1.6 pm kürzer als der Abstand zu den übrigen Ring-C-Atomen. Der Schwerpunkt des C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>-Rings und die Atome Rh und As2 definieren eine nicht-kristallographische Spiegelebene, zu der die Atome As1 und As3 nahezu übereinstimmende Abstände einnehmen. Der Fünfring ist bezüglich dieser Ebene, zu der C3 einen Abstand von nur 7.1(9) pm besitzt, fast symmetrisch angeordnet.

Unser Dank richtet sich an die *Deutsche Forschungsgemeinschaft* und den *Fonds der Chemischen Industrie* für die großzügige Unterstützung mit Personal- und Sachmitteln. Die Gewährung eines Doktorandenstipendiums (für W.P.) sei hier besonders erwähnt. Der Firma *Degussa AG* danken wir für wertvolle Chemikalien-spenden, Frau *U. Neumann* und Herrn *C. P. Kneis* für Elementaranalysen, Frau *Dr. G. Lange* und Herrn *F. Dadrich* für Massenspektren und Herrn *Dr. W. Buchner* sowie Frau *M. Treiber* für zahlreiche NMR-Messungen.

## Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Argon in Schlenkrohr-Technik durchgeführt. Die Lösungsmittel waren sorgfältig getrocknet und mit Ar gesättigt. Die Ausgangsverbindung **1** wurde nach Literatur-angabe dargestellt<sup>30</sup>. — Schmelzpunktbestimmungen mit DTA.

*Carbonyl*(η<sup>2</sup>-methylenphenylphosphan)(η<sup>5</sup>-pentamethylcyclopentadienyl)rhodium (**2**): Eine Lösung von 202 mg (1.83 mmol) PhPH<sub>2</sub> in 30 ml Ether wird mit 0.98 ml einer 1.87 M Lösung von *n*BuLi in Hexan (1.83 mmol) versetzt. Es bildet sich eine trübe, blaßgelbe Lösung, die innerhalb von 10 min zu einer Suspension von 403.1 mg (0.75 mmol) **1** getropft wird. Es wird 1 h bei Raumtemp. gerührt, dann das Reaktionsgemisch i. Vak. zur Trockne gebracht und der

ölige Rückstand dreimal mit je 40 ml Pentan extrahiert. Danach werden die vereinigten Extrakte i. Vak. eingedunstet, das verbleibende Öl wird in ca. 3 ml Hexan gelöst und die Lösung über Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Woelm, neutral, Aktiv.-Stufe V) mit Hexan als Laufmittel chromatographiert. Die orangegelbe Phase wird abgetrennt, das Solvens i. Vak. entfernt und der orangefarbene, kristalline Rückstand in 5 ml Pentan gelöst. Beim Abkühlen der Lösung auf -78°C bilden sich orangegelbe, luftempfindliche Kristalle, die abfiltriert, mit wenig kaltem Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet werden. Ausb. 76 mg (26%), Schmp. 84°C (Zers.). — IR (Pentan): ν(CO) = 1990 cm<sup>-1</sup>. — <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub> δ = 1.70 (s), CH<sub>2</sub> 2.25 (ddd), *J*(PH) = 35.1, *J*(RhH) = 2.5, *J*(HH) = 6.0 Hz, und 3.63 (ddd), *J*(PH) = 13.1, *J*(RhH) = 1.1, *J*(HH) = 6.0 Hz; C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> 7.04 (m) [3H] und 7.66 (m) [2H]. — <sup>13</sup>C-NMR (200 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub> δ = 100.45 (d), *J*(RhC) = 4.0 Hz; C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub> 9.90 (d), *J*(RhC) = 2.8 Hz; CO 191.25 (d), *J*(RhC) = 85.3 Hz; CH<sub>2</sub> 37.20 (dd), *J*(RhC) = 18.2, *J*(PC) = 69.0 Hz; C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> 145.81 (d), *J*(PC) = 45.4 Hz [C-*ipso*], 131.30 (d), *J*(PC) = 16.7 Hz [C-*ortho*], 128.09 (s) [C-*para*], 127.76 (d), *J*(PC) = 24.1 Hz [C-*meta*]. — <sup>31</sup>P-NMR (90 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 39.65 (d), *J*(RhP) = 172.7 Hz. — MS (70 eV): *m/z* (%) = 388 (28; M<sup>+</sup>), 360 (100; M<sup>+</sup> - CO), 283 (7; M<sup>+</sup> - CO - C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 266 (6; M<sup>+</sup> - CH<sub>2</sub>PPh), 238 (48; C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>Rh<sup>+</sup>).

C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>OPRh (388.2) Ber. C 55.68 H 5.71  
Gef. C 55.87 H 5.80

*Carbonyl*(η<sup>2</sup>-methylenphenylarsan)(η<sup>5</sup>-pentamethylcyclopentadienyl)rhodium (**3**): Eine Lösung von 160 mg (1.0 mmol) PhAsH<sub>2</sub> in 20 ml Ether wird durch Zugabe von 0.53 ml einer 1.89 M Lösung von *n*BuLi in Hexan (1.0 mmol) in LiAsHPh übergeführt. Die hellgelbe Lösung wird mit 116.6 mg (0.22 mmol) **1** in 3 ml THF versetzt und 3 h bei 25°C gerührt. Die weitere Aufarbeitung erfolgt wie für **2** beschrieben. Nach Einengen des Pentan-Extrakts auf ca. 2 ml und Abkühlen auf -78°C erhält man einen gelben, mikrokristallinen Feststoff, der abfiltriert, mit kaltem Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet wird. Ausb. 35 mg (37%), Schmp. 46°C (Zers.). — IR (Pentan): ν(CO) = 1990 cm<sup>-1</sup>. — <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub> δ = 1.70 (d), *J*(RhH) = 0.5 Hz; CH<sub>2</sub> 2.83 (dd), *J*(RhH) = 2.6, *J*(HH) = 4.6 Hz, und 4.17 (dd), *J*(RhH) = 0.4, *J*(HH) = 4.6 Hz; C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> 7.03 (m) [3H] und 7.73 (m) [2H]. — MS: *m/z* (%) = 432 (22; M<sup>+</sup>), 404 (100; M<sup>+</sup> - CO), 326 (5; M<sup>+</sup> - CO - C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 312 (41; C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>RhAs<sup>+</sup>), 238 (24; C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>Rh<sup>+</sup>).

C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>AsORh (432.0) Ber. C 50.10 H 5.13 As 17.33 Rh 23.81  
Gef. C 50.10 H 5.11 As 17.26 Rh 23.55

*Carbonyl*(η<sup>5</sup>-pentamethylcyclopentadienyl)(1,2,3-triphenyl-1,3-triarsandiyl)rhodium (**4**): Eine gesättigte Lösung von 86 mg (0.20 mmol) **3** in Pentan wird bei -78°C 8–10 d stehengelassen. Neben einem gelben, mikrokristallinen Pulver (laut MS **3**) bilden sich einige orangefarbene Kristalle, die nach Dekantieren des Solvens und Trocknen i. Vak. einzeln abgetrennt werden. An manchen haften noch Reste von **3**, die chromatographisch nicht abgetrennt werden konnten. Ausb. 10 mg (20%). — IR (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>): ν(CO) = 1955 cm<sup>-1</sup>. — <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> δ = 7.73 (m) [3H] und 7.03 (m) [2H]; C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub> 1.60 (d), *J*(RhH) = 0.5 Hz. — MS: *m/z* (%) = 722 (14; M<sup>+</sup>), 694 (21; M<sup>+</sup> - CO), 570 (4; M<sup>+</sup> - AsPh), 542 (45; M<sup>+</sup> - CO - AsPh), 465 (75; M<sup>+</sup> - CO - AsPh<sub>2</sub>), 237 (100; C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>Rh<sup>+</sup>), 152 (67; PhAs<sup>+</sup>).

C<sub>29</sub>H<sub>30</sub>As<sub>3</sub>ORh (722.2) Ber. C 48.23 H 4.19  
Gef. C 48.70 H 4.33

*Carbonyl*(η<sup>5</sup>-pentamethylcyclopentadienyl)(4-toluolsulfonato)[(4-tolylsulfonol)methyl]rhodium (**6**): Eine Suspension von 137.8 mg (0.50 mmol) Silbertosylat in 2 ml Aceton wird unter Rühren tropfenweise mit einer Lösung von 115.2 mg (0.22 mmol) **1** in 8 ml Aceton versetzt. Nach 10 min. Rühren bei 25°C wird vom Nieder-

CH<sub>2</sub>=PPh und CH<sub>2</sub>=AsPh als Liganden an Rhodium

schlag (AgI) abfiltriert und das Filtrat i. Vak. zur Trockne gebracht. Die Lösung des öligen Rückstands in 2 ml Methanol wird unter Rühren bis zur beginnenden Trübung mit Ether versetzt. Nach Abkühlen auf  $-20^{\circ}\text{C}$  bilden sich gelbe Kristalle, die abfiltriert, mit Ether gewaschen und i. Vak. getrocknet werden. Ausb. 66 mg (48%). – IR (KBr):  $\nu(\text{CO}) = 2060\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{SO}_2) = 1350, 1172$ . –  $^1\text{H-NMR}$  (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>): C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>  $\delta = 7.47$  (m) [8H]; CH<sub>2</sub> 4.97 (m, Feinstruktur nicht aufgelöst), RhOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub> 2.42 (s); CH<sub>2</sub>-OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub> 2.33 (s); C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub> 1.70 (d),  $J(\text{RhH}) = 0.4\text{ Hz}$ .

C<sub>26</sub>H<sub>31</sub>O<sub>7</sub>RhS<sub>2</sub> (622.6) Ber. C 50.16 H 5.02

Gef. C 49.79 H 4.91

Tab. 3. Atomkoordinaten von **2** mit Standardabweichungen

Atom	x/a	y/b	z/c
Rh	0.04422(2)	0.13612(2)	0.22108(2)
P	0.05025(8)	0.16672(8)	0.08307(6)
O	0.1851(2)	0.2762(2)	0.2653(2)
C1	-0.0159(2)	0.2401(3)	0.1421(3)
C2	0.1310(3)	0.2247(3)	0.2474(2)
C10	0.1414(3)	0.2468(3)	0.0595(2)
C11	0.1518(3)	0.3482(3)	0.0791(3)
C12	0.2233(4)	0.4004(3)	0.0553(3)
C13	0.2846(3)	0.3543(5)	0.0118(3)
C14	0.2763(3)	0.2572(5)	-0.0084(3)
C15	0.2049(3)	0.2032(3)	0.0149(3)
C20	-0.0113(3)	0.0719(3)	0.3339(2)
C21	0.0616(2)	0.0138(3)	0.3093(2)
C22	0.0414(3)	-0.0332(3)	0.2360(2)
C23	-0.0405(3)	0.0023(3)	0.2131(2)
C24	-0.0733(2)	0.0631(3)	0.2756(3)
C200	-0.0209(4)	0.1235(3)	0.4118(3)
C210	0.1376(3)	-0.0058(4)	0.3585(3)
C220	0.0949(4)	-0.1078(3)	0.1927(4)
C230	-0.0878(4)	-0.0312(4)	0.1408(3)
C240	-0.1620(3)	0.1077(4)	0.2779(3)

Tab. 4. Atomkoordinaten von **4** mit Standardabweichungen

Atom	x/a	y/b	z/c
Rh	0.3903(1)	0.2967(1)	0.1517(1)
As1	0.3731(1)	0.4264(1)	0.3383(1)
As2	0.1272(1)	0.3808(1)	0.2607(1)
As3	0.1344(1)	0.2039(1)	0.1014(1)
O	0.3854(7)	0.5132(6)	0.0786(5)
C1	0.4933(9)	0.1875(8)	0.0449(7)
C2	0.3872(9)	0.0917(8)	0.0574(7)
C3	0.4184(10)	0.1258(9)	0.1789(8)
C4	0.5498(10)	0.2380(10)	0.2376(8)
C5	0.5965(11)	0.2785(9)	0.1555(8)
C6	0.5066(11)	0.1870(9)	-0.0680(8)
C7	0.2673(10)	-0.0255(8)	-0.0348(8)
C8	0.3339(11)	0.0490(10)	0.2313(9)
C9	0.6306(12)	0.2974(11)	0.3615(8)
C10	0.7290(12)	0.3890(10)	0.1806(11)
C11	0.3884(9)	0.4318(9)	0.1084(7)
C12	0.4579(10)	0.6140(8)	0.3626(7)
C13	0.6029(10)	0.6726(9)	0.3951(8)
C14	0.6705(11)	0.8053(10)	0.4169(9)
C15	0.5961(12)	0.8811(9)	0.4086(9)
C16	0.4541(12)	0.8251(9)	0.3776(8)
C17	0.3850(10)	0.6926(9)	0.3550(8)
C18	0.0535(9)	0.2848(8)	0.3480(7)
C19	0.0041(11)	0.1462(9)	0.3118(8)
C20	-0.0527(11)	0.0899(10)	0.3805(9)
C21	-0.0598(10)	0.1669(10)	0.4817(8)
C22	-0.0075(11)	0.3034(10)	0.5191(8)
C23	0.0462(10)	0.3588(9)	0.4510(8)
C24	0.0657(9)	0.2545(8)	-0.0203(7)
C25	-0.0366(9)	0.3038(9)	-0.0204(7)
C26	-0.0905(10)	0.3292(9)	-0.1105(8)
C27	-0.0436(10)	0.3048(10)	-0.2016(8)
C28	0.0593(11)	0.2560(10)	-0.2046(7)
C29	0.1126(10)	0.2289(9)	-0.1130(8)

**Kristallstrukturanalyse von 2:** Einkristalle aus Hexan ( $25^{\circ}\text{C}$ ); empirische Formel C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>OPRh; Kristallgröße  $0.25 \times 0.20 \times 0.40$  mm, orthorhombische Elementarzelle, Raumgruppe *Pbca* ( $Z = 8$ );  $a = 1573.2(2)$ ,  $b = 1326.1(1)$ ,  $c = 1689.0(2)$  pm,  $V = 3524 \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup>;  $d_{\text{ber.}} = 1.464\text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ , Strahlung Mo- $K_{\alpha}$ ,  $\lambda = 71.069$  pm,  $\mu = 10.4\text{ cm}^{-1}$ ; Graphitmonochromator, Enraf-Nonius CAD 4, Meßbereich  $4^{\circ} \leq 2\Theta \leq 54^{\circ}$ ; gemessene Reflexe 7872, Strukturfaktoren 2948 [ $F_{\text{o}} \geq 4\sigma(F_{\text{o}})$ ], verfeinerte Parameter 190, Reflex/Parameter-Verhältnis 15.5;  $R = 0.031$ ,  $R_w = 0.047$ ,  $w = 1/\sigma^2(F_{\text{o}})$ . Restelektronendichte:  $+0.30/-0.44\text{ e}/\text{\AA}^3$ .

**Kristallstrukturanalyse von 4:** Einkristalle aus Pentan ( $-30^{\circ}\text{C}$ ); empirische Formel C<sub>29</sub>H<sub>30</sub>As<sub>3</sub>ORh; Kristallgröße  $0.25 \times 0.30 \times 0.15$  mm, Kristallfarbe orangegelb; Meßtemperatur 125 K. Triklone Elementarzelle, Raumgruppe *P1* ( $Z = 2$ );  $a = 1069.1(6)$ ,  $b = 1165.9(6)$ ,  $c = 1314.7(9)$  pm,  $\alpha = 109.51(4)$ ,  $\beta = 100.79(5)$ ,  $\gamma = 108.07(4)^{\circ}$ ,  $V = 1389 \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup>;  $d_{\text{ber.}} = 1.73\text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  (125 K),  $d_{\text{exp.}} = 1.61\text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  (295 K); Strahlung Mo- $K_{\alpha}$ ,  $\lambda = 71.069$  pm; Graphitmonochromator, Meßbereich  $5^{\circ} \leq 2\Theta \leq 45^{\circ}$ ; gemessene Reflexe 3584, Strukturfaktoren 3002 [ $F_{\text{o}} \geq 5.92\sigma(F_{\text{o}})$ ], verfeinerte Parameter 307, Reflex/Parameter-Verhältnis 9.8;  $R = 0.046$ ,  $R_w = 0.047$ ,  $w = 1/\sigma^2(F_{\text{o}})$ ; GOF = 3.52.

Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturanalysen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-50851, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

## CAS-Registry-Nummern

1: 84578-36-9 / 2: 91410-80-9 / 3: 91424-01-0 / 4: 91410-81-0 / 6: 119877-44-0 / PhPH<sub>2</sub>: 638-21-1 / PhAsH<sub>2</sub>: 822-65-1 / AgOTs: 16836-95-6

- <sup>1)</sup> M = Co: <sup>1a)</sup> L. Hofmann, H. Werner, *J. Organomet. Chem.* **255** (1983) C41. – <sup>1b)</sup> H. Werner, L. Hofmann, J. Wolf, G. Müller, *J. Organomet. Chem.* **280** (1985) C55. – <sup>1c)</sup> L. Hofmann, H. Werner, *Chem. Ber.* **118** (1985) 4229.
- <sup>2)</sup> M = Rh: <sup>2a)</sup> W. Paul, H. Werner, *Angew. Chem.* **95** (1983) 333; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 316; *Angew. Chem. Suppl.* **1983**, 396. – <sup>2b)</sup> H. Werner, W. Paul, *Angew. Chem.* **96** (1984) 68; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 58. – <sup>2c)</sup> H. Werner, W. Paul, W. Knaap, J. Wolf, G. Müller, J. Riede, *J. Organomet. Chem.* **358** (1988) 95.
- <sup>3)</sup> Für eine Diskussion im größeren Zusammenhang siehe H. Werner, *Angew. Chem.* **95** (1983) 932; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 927.
- <sup>4a)</sup> M. J. Hopkinson, H. W. Kroto, J. F. Nixon, N. P. C. Simmons, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 513. – <sup>4b)</sup> H. W. Kroto, J. F. Nixon, K. Ohno, N. P. C. Simmons, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 709.
- <sup>5)</sup> H. Eshtiagh-Hosseini, H. W. Kroto, J. F. Nixon, S. Brownstein, J. R. Morton, K. F. Preston, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 653.
- <sup>6)</sup> H. Bock, M. Bankmann, *Angew. Chem.* **98** (1986) 287; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 265.
- <sup>7a)</sup> K. Issleib, H. Schmidt, Ch. Wirkner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **488** (1982) 75. – <sup>7b)</sup> R. Appel, C. Casser, M. Immenkeppel, *Angew. Chem.* **96** (1984) 905; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 895.
- <sup>8)</sup> A. H. Cowley, R. A. Jones, J. G. Lasch, N. C. Norman, C. A. Stewart, A. L. Stuart, J. L. Atwood, W. E. Hunter, H.-M. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 7015.
- <sup>9)</sup> T. C. Klebach, H. van Dongen, F. Bickelhaupt, *Angew. Chem.* **91** (1979) 423; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **18** (1979) 395.
- <sup>10)</sup> H. Werner, W. Paul, R. Zolk, *Angew. Chem.* **96** (1984) 617; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 626.
- <sup>11a)</sup> T. C. Klebach, R. Lourens, F. Bickelhaupt, C. H. Stam, A. van Herk, *J. Organomet. Chem.* **210** (1981) 211. – <sup>11b)</sup> T. A. van der Knaap, F. Bickelhaupt, H. van der Poel, G. van Koten, C. H. Stam, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 1756.

- <sup>12)</sup> <sup>12a)</sup> H. Eshtiagh-Hosseini, H. W. Kroto, J. F. Nixon, M. J. Maah, M. J. Taylor, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 199. — <sup>12b)</sup> H. W. Kroto, J. F. Nixon, M. J. Taylor, A. A. Frew, K. W. Muir, *Polyhedron* **1** (1982) 89. — <sup>12c)</sup> H. W. Kroto, S. I. Klein, M. F. Meidine, J. F. Nixon, R. K. Harris, K. J. Packer, P. Reams, *J. Organomet. Chem.* **280** (1985) 281.
- <sup>13)</sup> T. A. van der Knaap, L. W. Jenneskens, H. J. Meeuwissen, F. Bickelhaupt, D. Walther, E. Dinjus, E. Uhlig, A. L. Spek, *J. Organomet. Chem.* **254** (1983) C33.
- <sup>14)</sup> S. I. Al-Resayes, S. I. Klein, H. W. Kroto, M. F. Meidine, J. F. Nixon, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 930.
- <sup>15)</sup> P. Mercado, A.-J. DiMaio, A. L. Rheingold, *Angew. Chem.* **99** (1987) 252; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 244.
- <sup>16)</sup> H. Köpf, U. Görges, *Z. Naturforsch., Teil B.* **36** (1981) 1205.
- <sup>17)</sup> H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **459** (1979) 157.
- <sup>18)</sup> Über erfolgreiche Versuche in dieser Richtung siehe <sup>18a)</sup> E. W. Abel, I. H. Sabherwal, *J. Organomet. Chem.* **10** (1967) 491. — <sup>18b)</sup> H. Schäfer, *Z. Naturforsch., Teil B.* **33** (1978) 351. — <sup>18c)</sup> D. Fenske, D. Merzweiler, *Angew. Chem.* **96** (1984) 600; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 635.
- <sup>19)</sup> D. E. C. Corbridge, *The Structural Chemistry of Phosphorus*, S. 393, Elsevier, Amsterdam 1974.
- <sup>20)</sup> K. Knoll, G. Huttner, M. Wasiucionek, L. Zsolnai, *Angew. Chem.* **96** (1984) 708; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 739.
- <sup>21)</sup> R. Appel, F. Knoll, I. Ruppert, *Angew. Chem.* **93** (1981) 771; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20** (1981) 731.
- <sup>22)</sup> <sup>22a)</sup> E. Lindner, E. U. Küster, W. Hiller, R. Fawzi, *Chem. Ber.* **117** (1984) 127. — <sup>22b)</sup> C. J. Carrano, A. H. Cowley, C. M. Nunn, M. Pakulski, S. Quashie, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 170.
- <sup>23)</sup> H. Werner, W. Paul, R. Feser, R. Zolk, P. Thometzek, *Chem. Ber.* **118** (1985) 261.
- <sup>24)</sup> H. Werner, L. Hofmann, W. Paul, U. Schubert, *Organometallics* **7** (1988) 1106.
- <sup>25)</sup> R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **94** (1982) 725; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 711.
- <sup>26)</sup> N. Mandel, J. Donohue, *Acta Crystallogr., Sect. B.* **27** (1971) 476.
- <sup>27)</sup> L. Pauling, *Die Natur der Chemischen Bindung*, Verlag Chemie, Weinheim 1982.
- <sup>28)</sup> A. L. Rheingold, P. J. Sullivan, *Organometallics* **2** (1983) 327.
- <sup>29)</sup> D. L. Lichtenberger, C. H. Blevins, R. B. Ortega, *Organometallics* **3** (1984) 1614.
- <sup>30)</sup> W. Paul, H. Werner, *Chem. Ber.* **118** (1985) 3032.

[16/89]